

Farbiges Dekormaterial aus Cycloolefin-Oligomeren

Die Erfindung betrifft ein Material, welches sich aufgrund seiner technischen
5 Eigenschaften, insbesondere seiner optischen Eigenschaften hervorragend als
farbiges Dekormaterial eignet. Bei dem Material handelt es sich um oligomere
Cycloolefine, insbesondere Cycloolefin-Homooligomere sowie Cycloolefin-Co-
Oligomere, die durch einen hohen Brechungsindex und eine hohe Abbé-Zahl
gekennzeichnet sind.

10 Dekormaterialien rekrutieren sich gewöhnlich aus Materialien, die das menschliche
Ästhetikempfinden positiv beeinflussen. Dies geschieht häufig durch die
Formgebung, aber auch durch optische Eigenschaften wie Farbe, Trübung, Klarheit,
Reflexionsvermögen, Brillanz etc. So spricht z.B. gebrochenes Glas, insbesondere
15 wenn dieses gefärbt ist, das menschliche Ästhetikempfinden positiv an, so dass
gebrochenes und gegebenenfalls gefärbtes Glas heute mit großem Erfolg als
Dekormaterial vermarktet wird.

20 Viele Kunststoffe sind - wie Glas - größtenteils amorph und verhalten sich wie eine
erstarrte Schmelze. Kommen dann noch andere Eigenschaften, wie hohe
Transparenz, hoher Brechungsindex und hohe Abbé-Zahl hinzu, eignen sich diese
Kunststoffe ideal für den Einsatz als Dekormaterial.

25 Dekormaterialien aus z.B. Acrylglas oder Polycarbonat z.B. in Form von größeren
Diamanten oder größeren Juwelen sind bereits bekannt. Diese zeichnen sich bereits
durch hohe Transparenz bzw. Farblosigkeit, aber auch hohe spezifische Dichte aus,
weisen aber andererseits auch den Nachteil auf, dass ihre Schmelzen sehr hohe
Festigkeiten aufweisen, da sie auf Strukturmaterialien für Spritzguss und Folien
basieren. Um in eine gewünschte Form gebracht zu werden, müssen diese mittels
30 Spritzgussmaschinen verarbeitet werden. Dies ist zum einen aufwendig und zum
anderen teuer, da der Ausstoß pro Zeiteinheit gering ist. Weiterhin nachteilig ist,
dass die Oligomere dieser Materialien toxischen Grenzwerten unterliegen.

Es bestand nach wie vor ein Bedürfnis nach einem preiswerteren, einfacher herzustellenden, nicht toxischen und farbig transparenten Dekormaterial, beispielsweise in Tropfenform.

5

Die vorliegende Erfindung stellt nun ein solches farbiges Dekormaterial zur Verfügung. Die Erfindung betrifft dementsprechend ein Dekormaterial, welches aus einem farbigem Cycloolefin-Homo- oder -Co-Oligomeren besteht, dessen Brechungsindex bevorzugt zwischen $n_D = 1,50$ bis $1,60$, besonders bevorzugt $n_D = 1,52$ bis $1,55$ und ganz besonders bevorzugt bei $n_D = 1,5435$ (jeweils gemessen bei 25°C) liegt und dessen Abbé-Zahl bevorzugt zwischen 50 und 60 , besonders bevorzugt 52 bis 58 und ganz besonders bevorzugt bei 56 liegt.

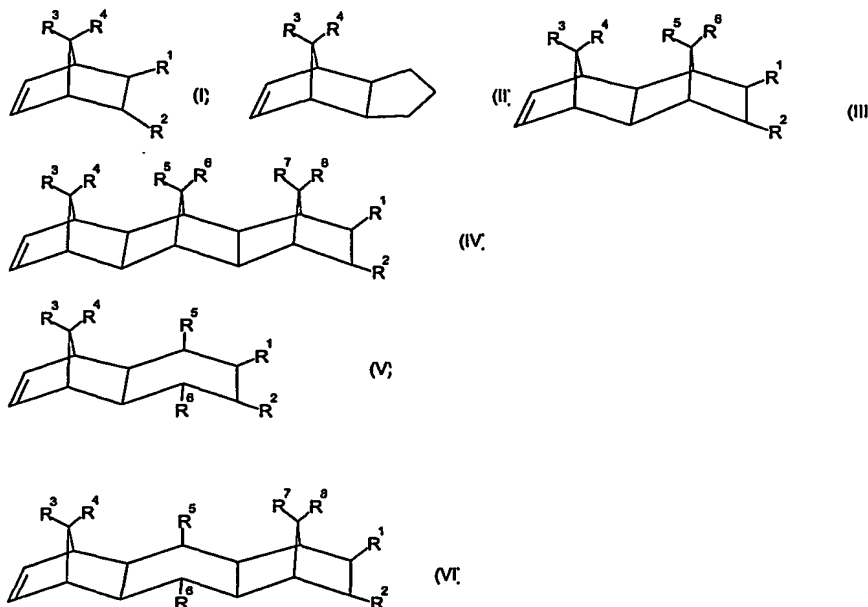
10

Unter einem Cycloolefin-Co-Oligomeren wird ein Oligomer verstanden, welches aus mindestens einem cyclischen Olefinmonomeren und mindestens einem acyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist. Unter einem Cycloolefin-Homooligomeren wird ein Oligomer verstanden, welches aus gleichen oder verschiedenen cyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist.

15

Geeignete monomere Cycloolefine sind solche der Formeln I, II, III, IV, V oder VI:

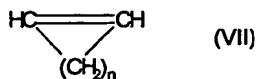
20



25

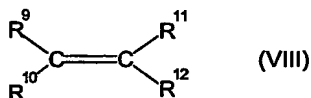
In diesen Formeln sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest; oder zwei oder mehrere der Reste R^1 bis R^8 sind cyclisch miteinander verbunden, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben können. Bevorzugte C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffreste sind beispielsweise lineare oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkylreste, C_6 - C_{18} -Arylreste, C_7 - C_{20} -Alkylenarylreste oder cyclische C_3 - C_{20} -Alkylreste oder acyclische C_2 - C_{20} -Alkenylreste.

Weitere einsetzbare Cycloolefine sind mono-cyclische Olefine der Formel VII:



Hierin ist n eine Zahl von 2 bis 10.

Geeignete acyclische Olefine sind solche der Formel VIII:



Hierin sind R^9 , R^{10} , R^{11} , und R^{12} gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffrest, z.B. einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder C_6 - C_{14} -Arylrest.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Cycloolefin-Co-Oligomere geeignet, welche mindestens ein Cycloolefin der Formeln I bis VI und mindestens ein acyclisches Olefin der Formel VIII als Comonomer enthalten. Dabei sind als acyclische Olefine VIII solche bevorzugt, die insgesamt 2 bis 20 C-Atome aufweisen, insbesondere unverzweigte acyclische Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder Butylen. Der Anteil an Einheiten acyclischer Olefine der Formel VIII im Oligomeren beträgt bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Cycloolefin-Co-Oligomers.

Unter den vorstehend beschriebenen Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornen-Grundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefin-Co-Oligomere, die Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Wiederum besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Co-Oligomere, welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% an Ethyleneinheiten enthalten (bezogen auf das Gewicht des Co-Oligomeren). Von diesen wiederum ganz besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen-Co-Oligomere.

Erfindungsgemäß wird unter einem Oligomeren ein Material verstanden, welches aus mehr als zwei Monomerbausteinen aufgebaut ist, aber noch kein Polymer ist, d.h. die Anzahl der verketteten Monomere ist nach oben hin durch die Verschlaufungslänge (s. bzw. Ferry: „Viscoelastic properties of Polymers“, Wiley 1980, S. 247ff) begrenzt.

Im Bereich unterhalb des sog. kritischen Molekulargewichtes M_c , welches der doppelten Länge des Verhängungsmolekulargewichts (auch Entanglement-Molekulargewicht) M_e entspricht, zeigt das Oligomer ein newtonisches Fließverhalten, d. h. der Logarithmus des Molekulargewichtes, $\log M_w$, ist dem Logarithmus der Nullscherviskosität, $\log \eta_0$, direkt proportional und hat die Steigung $m = 1$. Oberhalb des Logarithmusses des kritischen Molekulargewichtes, $\log M_c$, beträgt der Wert der Proportionalitätskonstanten $m = 3,4$.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Monomeren, insbesondere bei den Norbornen- und Ethylen-Monomeren liegt die Verschlaufungslänge bei $M_c = 2 * M_e = 10.000 \text{ g/mol}$, bevorzugt bei $M_c = 2 * M_e = 8.500 \text{ g/mol}$, insbesondere bei $M_c = 2 * M_e = 7.200 \text{ g/mol}$. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Cycloolefin-Co-Oligomere durch ein Molekulargewicht (Bestimmung über Gelpermeationschromatographie GPC bei 35°C in CHCl_3) von 5.000 g/mol , bevorzugt 4.250 g/mol , besonders bevorzugt 3.600 g/mol beschreiben. Hierbei ist M_c das kritische Molekulargewicht und M_e das Entanglement-Molekulargewicht.

Vorteilhaft für die Herstellung von kugelförmigem Dekormaterial ist es, wenn die intrinsische Viskosität (bestimmt gemäß ISO 16289 bzw. DIN 53728 bei 135 °C in Dekalin) des Cycloolefin-Co-Oligomeren im Bereich von $[\eta] \leq 25$, bevorzugt $[\eta] \leq 20$, insbesondere $[\eta] \leq 18$ liegt. Liegt die Verschlaufungslänge über $M_c = 2 * M_e > 10.000$ g/mol oder das Molekulargewicht über 5.000 g/mol, ist das aufgeschmolzene Material nicht mehr tropfbar, was dazu führt, dass sich beim Ausformen der Tropfen Fäden ziehen und durch das weitere Absetzen von Polymerschmelze auf diese Fäden sog. Perlenschnüre bilden. Ist andererseits die Verschlaufungslänge kleiner als $M_c = 2 * M_e = 6.000$ g/mol oder das Molekulargewicht geringer als 3.000 g/mol, so wird die Polymerschmelze so dünnflüssig, dass sich keine regelmäßigen Tropfen mehr ausbilden, sondern eher längliche Gebilde.

Für bestimmte Dekoreffekte hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Dichte der Polymerkugeln des Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren geringfügig unter 1,0 g/cm³ liegt, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,99 bis 1,00 g/cm³, bevorzugt 0,95 bis 1,00 g/cm³, insbesondere 0,90 bis 0,99 g/cm³ liegt. Dies eröffnet die Möglichkeit, Schwimmpelchen mit hohem Glanz und hoher Brechkraft bereitzustellen. Andere Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen haben zwar ebenfalls eine Dichte < 1,00 g/cm³, haben aber nicht den entsprechenden Glanz bzw. den hohen Brechungsindex. Materialien wie Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat haben eine solch hohe Dichte, dass man Dekorationssperlen aus diesem Material nicht mit einer Dichte < 1,00 g/cm³ herstellen kann. Bei der Herstellung der Dekorationssperlen aus Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren kann man jedoch je nach Verfahrensbedingungen verschiedene Dichten um 1,00 g/cm³ erhalten.

Die Herstellung der Cycloolefin-Oligomere geschieht zweckmäßigerweise durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganylen werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A-0 156 464 beschrieben. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefin-Co-Polymeren (COC) mit

Katalysatoren, basierend auf löslichen Metallocenkomplexen, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dekormaterialien besonders bevorzugt sind.

Um bei der Polymerisation mit Aluminiumorganylen die entsprechenden

Molekulargewichte zu erhalten, wird die Kettenlängenzunahme mittels

5 Viskositätsmessung beobachtet und bei Erreichung des kritischen

Molekulargewichtes M_c die Polymerisation durch Zugabe von Wasserstoff geregelt bzw. zum Stillstand gebracht.

Die so hergestellten Cycloolefin-Oligomere zeichnen sich durch eine sehr geringe

10 Trübung (gemessen nach ISO 14782) von 1 – 10 %, bevorzugt 2 – 8 %, besonders

bevorzugt 3 – 6 % aus. Sie besitzen eine Klarheit / Lichttransmission (gemessen

nach DIN EN ISO 13468-1) von 90 – 99 %, bevorzugt 92 – 98 %, besonders

bevorzugt 94 – 97 % sowie eine Brillanz (gemessen nach DIN EN ISO 2813) von

15 85 – 140 %, bevorzugt 90 – 135 %, besonders bevorzugt 95 – 130 %. Ihr

Brechungsindex (gemessen nach DIN EN ISO 489) liegt bei $n_D = 1,50$ bis 1,60,

insbesondere $n_D = 1,52$ bis 1,55 und besonders bevorzugt bei $n_D = 1,5435$ und ihre

Abbé-Zahl (gemessen nach DIN EN ISO 489) bei 50 bis 60, insbesondere bei 52 bis 58 und besonders bevorzugt bei 56.

20 Die gewünschte Farbe wird dem klaren Cycloolefin-Co-Oligomeren entweder als solches zugegeben oder - insbesondere bei sehr geringen Farbstoffkonzentrationen - über ein sogenanntes arteigenes Masterbatch (d.h. Farbstoff in hoher

Konzentration in einem Cycloolefin-Co-Oligomeren) gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven wie Stabilisatoren (z.B. UV-Stabilisatoren), Aufheller, etc.

25 und/oder klarem Rohstoff. Die Zugabe kann beispielsweise in einem Extruder oder Knetter erfolgen. Ferner kann die Einfärbung auch dadurch bewirkt werden, dass das Dekormaterial in Farbstofflösungen gegeben werden und das Lösungsmittel anschließend verdampft wird, sodass sich die Farbe auf den Dekorationsperlen niederschlägt.

30 Das Aufbringen der Farben auf die Oberflächen der fertigen Dekormaterialien, beispielsweise über Lösungen mit anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels, hat zu schlechteren Ergebnissen geführt (Abrieb der Farbstoffe während des

Gebrauchs; dadurch bedingt, Brillanzverlust). Auch das Eindiffundieren der Farben in die klaren Dekormaterialien führt zu schlechteren Ergebnissen, da dies nur bei erhöhten Temperaturen möglich ist, bei denen die Cycloolefin-Co-Oligomere schmelzen. Auch eine Mischung von Schmelzen, beispielsweise einer Cycloolefin-Co-Oligomerenschmelze mit einem Polymer-Farbmasterbatch führt dann, wenn das Masterbatchpolymer kein Cycloolefinpolymer ist (was für kommerzielle Farbmasterbatche der Fall ist), gewöhnlich zu Polymerunverträglichkeiten und damit zu einem Verlust der guten optischen Eigenschaften.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine homogene Einfärbung der Cycloolefin-Co-Oligomere dann zu besonders guten Ergebnissen führt, wenn man sogenannte Fettfarben verwendet. Unter Fettfarben werden im folgenden Farbstoffe wie Azofarbstoffe verstanden. Dies sind z. B. Aryldiazoniumsalze wie β -Naphthylorange, α -Naphthylamin bzw. α -Naphthol, β -Naphthylamin bzw. β -Naphthol, Naphthionsäure, Chromotropsäure, Naphtholblauschwarz, bzw. Flavazin L. Ebenfalls eignen sich Triarylmethanfarbstoffe und Aza-Analoga wie z. B. Malachitgrün, Kristallviolett, Phenolphthalein sowie Flurescein bzw. Aza-Analoga vom Acridintyp wie z. B. Acridiniumgelb sowie vom Azintyp wie z. B. Methylenblau. Ebenfalls geeignet sind Carbonylfarbstoffe wie Indigo, Anthrachinon bzw. andere Auxochrome wie Indanthron, Indanthrenbrilliantrosa oder Indanthren gelb. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Farbstoffe sind: Sandoplast Yellow 2G, Sandoplast Yellow "G, Sandoplast Red BB, Polysynthren Blue R, Polysynthren Green G. Wesentlich schlechtere Ergebnisse liefern Pigmente, die in der Regel zu einem fleckigen Erscheinungsbild führen. Die Farbstoffe werden dem Cycloolefin-Co-Oligomeren zweckmäßigerweise in Konzentrationen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 0,005 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,0025 Gew.-% zugegeben. Die Konzentration bestimmt die gewünschte Farbintensität.

Das erfindungsgemäße Dekormaterial aus den Cycloolefin-Oligomeren kann jede beliebige Form annehmen, z.B. Kugel-, Zylinder- oder Plattenform; besonders bevorzugt ist die Kugelform, z.B. in Gestalt von Tropfen oder abgeflachten Kugeln. Um solche Formen herzustellen, wird das Cycloolefin-Oligomere und gegebenenfalls der Farbstoff bzw. das Farbstoffmasterbatch z.B. in einem Extruder aufgeschmolzen

und dann beispielsweise auf ein Transportband getropft bzw. ausgebracht. Zur Herstellung von Strängen oder Platten kann des Cycloolefin-Oligomer beispielsweise durch eine Lochdüse oder Spaltdüse extrudiert und aufgenommen werden.

5 Verwendet man ein Cycloolefin-Oligomer mit einer Dichte, die geringfügig über $1,0 \text{ g/cm}^3$ - also der Dichte von Wasser - liegt, d. h. zwischen $1,0$ bis $1,02 \text{ g/cm}^3$, so lassen sich durch Variation der Abkühlbedingungen Vakuolen in den Tropfen 'einfrieren', die zu einer geringfügigen Erniedrigung der Gesamtdichte der erhaltenen Tropfen (Kugeln, abgeflachte Kugeln) führen. Man erhält so Produkte, deren Dichte
10 um $1,0$ herum schwankt bzw. unter $1,0 \text{ g/cm}^3$ liegt, was dazu führt, dass das erhaltene Dekormaterial je nach Dichte der Tropfen, in Wasser gegeben, zum Teil aufschwimmt, zum Teil im Wasser schwebt und zum Teil absinkt.

15 Das erfindungsgemäße farbige Dekormaterial kann beispielsweise als Füllung von Glasvasen, in Kombination mit natürlichen und nichtnatürlichen Dekorationsmaterialien wie beispielsweise gefärbter Sand, Nelken, Aluminiumhobelspänen, Moos, getrocknetem und/oder frischen Blumen bzw. Blumengestecken, Gräsern usw. eingesetzt werden.

20 Ferner wird das beanspruchte farbige Dekorationsmaterial auch als Blickfang in Schaufenstern ausgestreut bzw. als Tischdekoration als Auslegware verwendet. Eine weitere Anwendung für das Dekorationsmaterial ist das Befüllen von Gefäßen und das Draufplatzieren von Kerzen vorzugsweise in Form von sog. Teelichtern. Hierbei kommt dem beanspruchten Dekorationsmaterial aus Cycloolefin-Oligomeren
25 zu gute, dass die Schmelze gemäß Brandklassenverordnung DIN 4102-1 auf die Baustoffklasse B1 und B2 sowohl die Baustoffklasse B2 (Kantenbeflammung im Brennkasten nach DIN 50050-1) als auch die Anforderung an die Baustoffklasse B1 erfüllt und somit schwer entflammbar ist.

30 Farbige Dekorationsperlen bestehend aus Cycloolefin-Oligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren haben, wenn sie als Kugeln, abgeflachte Kugeln bzw. Ellipsoid verwendet werden, die Eigenschaft, dass sich das Umgebungslicht bzw. das Licht von gerichteten oder ungerichteten Lichtquellen in ihren Grenzflächen bündelt und

es somit zu einer Lichtverstärkung kommt. Dieser Effekt ist vergleichbar mit einem Hohlspiegel, wenn sich die Lichtquelle zwischen Brennpunkt und Hohlspiegeloberfläche befindet und es somit zu einem vergrößerten virtuellen Bild kommt.

5

Meßmethoden

Es wurden die folgenden Meßmethoden zur Bestimmung von Produkteigenschaften verwendet:

10

Bestimmung des Verschlaufungsgrades

Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität linearer Oligomere / Polymere vom Molekulargewicht gliedert sich in zwei Bereiche:

$\eta_0 \propto M_w$ für $M_w < M_c$ wobei M_w = Gewichtsmittel des Molekulargewicht

15

$\eta_0 \propto M_w^{3,4}$ für $M_w > M_c$ wobei M_c = kritisches Molekulargewicht

Polymere mit einem höheren Molekulargewicht als das kritische Molekulargewicht M_c können Verschlaufungen ausbilden, woraus die sehr viel höhere Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität resultiert.

20

Trägt man nun in ein doppelt-logarithmisches Diagramm $\log M_w$ gegen $\log \eta_0$, d. h. den Logarithmus des Gewichtsmittels des Molekulargewichts gegen den Logarithmus der Nullscherviskosität, auf, so hat man im Bereich niederer Werte eine direkte Proportionalität zwischen $\log M_w$ und $\log \eta_0$. Dies ist der Newtonische Bereich einer Polymerschmelze, welcher den Oligomeren zugerechnet wird. Erst oberhalb des kritischen Molekulargewichts, beginnen die Oligomere sich zu verschlaufen, sodass man sie dann Polymere nennt. Die Steigung in der Auftragung $\log M_w$ gegen $\log \eta_0$ ist dann 3,4.

25

30

Man bestimmt das kritische Molekulargewicht also durch Auftragung verschiedener Gewichtsmittel des Molekulargewicht gegen die korrespondierende Nullscherviskosität und erhält eine Auftragung, die im unteren Molekulargewichtsbereich die Steigung $m = 1$ und im höhere

Molekulargewichtsbereich die Steigung $m = 3,4$ besitzt. Dort, wo sich beide Geraden schneiden, ist das kritische Molekulargewicht M_c .

Bestimmung der intrinsischen Viskosität

Die Ableitung der Viskosität nach der Konzentration wird als verallgemeinerter Staudingerindex $\{\eta\}$ bezeichnet. D. h. $\delta \ln \eta / \delta c_2 = \{\eta\}$. Durch Grenzwertbildung $c \rightarrow 0$ (Grenzfall unendlicher Verdünnung) und $\gamma / \delta s \rightarrow 0$ (Grenzfall unendlich kleiner Scherraten) erhält man den Staudingerindex, welcher anschaulich gesehen das Volumen darstellt, das von Knäueln, die von einem Gramm Polymer gebildet werden, in unendlich verdünnter Lösung ausgefüllt wird:

$$\lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \{\eta\} = [\eta] = \lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{Spez}}}{c}$$

mit $[\eta]$: ml / g und c_2 = Konz. des Oligomeren in der Lösung

Da es sich bei dem Staudingerindex (intrinsic viscosity) um einen Grenzwert handelt, wird zur Ermittlung die reduzierte Viskosität verwendet. Diese wird bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und kann mit Hilfe von empirischen Gleichungen auf $c_2 = 0$ extrapoliert werden.

Gemessen wird der Staudingerindex in Kapillarviskosimetern, wobei man geringe Mengen des Oligomeren oder Polymeren in einer Konzentrationsreihe in CHCl_3 löst und die Zeit misst, die diese Lösung durch das Kapillarviskosimeter benötigt. Diese Zeiten werden um die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels verringert. Eine Tabelle über die Durchlaufzeiten gibt die dazugehörige Viskosität an. Diese wird durch die Konzentration des Oligomers in der Lösung geteilt und gegen die Konzentration aufgetragen. Die Extrapolation dieser Konzentrationsreihe gegen 0 ergibt den Staudingerindex.

Im folgenden wird die Erfindung an hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Herstellung eines Cycloolefin-Co-Oligomers

Herstellung von tetracyclododecen/Ethylen- und Norbornen/Ethylen-Co-Oligomeren

(Die Abbruchreaktion wird durch Versetzen der reaktiven Lösung mit Aceton herbeigeführt, die Einbauraten Ethylen / Norbornen durch den Wasserstoffanteil geregelt.)

5 600 cm³ einer Lösung von Tetracyclododecen (TCD) oder Dicyclopentadien DCPD in Toluol wird in einen 1,5 dm³ Autoklaven vorgelegt, welcher vorab hinreichend mit Ethylen gereinigt wurde. 5 cm³ einer Methylaluminioxanlösung in Toluol (Crompton; 10% Stärke bezogen auf das Gewicht der Methylaluminioxanlösung mit einer molekularen Masse von 1.000 g/mol gemäß kryoskopischer Bestimmung) werden im
10 Gegenstrom in den Reaktor dosiert, welcher in geeigneter Weise vorbereitet wurde, d.h. vorher evakuiert und frei von Luftfeuchtigkeit bereitgestellt wurde, und 10 Min. bei 70 °C gerührt. Diese Lösung wird dann mit Ethylen oder einer Mischung von Ethylen und 5 % Wasserstoff durch mehrfachen Druckausgleich gesättigt. Eine Lösung von 0,004 mMol des Metallocenkomplexes [Me₂C(Ind)₂]ZrCl₂ in 10 cm³
15 Methylaluminioxanlösung in Toluol wird nach einer Aktivierungszeit von 15 min. zugegeben. Die Aktivierung erfolgt durch chemische Reaktion der beiden Komponenten miteinander. Mittels Rühren (750 Upm.) wird die Oligomerisation durchgeführt bis ein vollkommener Ethylenverbrauch von 7 Litern eingetreten ist, wobei der Ethylen-
20 druck durch weitere Dosierung aufrechterhalten und die Temperatur bei 70 °C beibehalten wird.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die Lösung in einen Behälter abgelassen und sofort mit 5 dm³ Aceton versetzt, für 10 min. gerührt und der ausgefällte Niederschlag des Cycloolefin-Co-Oligomeren anschließend abgefiltert. Der
25 Filterkuchen wird abwechselnd mit drei Portionen einer 10 %igen HCl-Lösung und Aceton gewaschen, der Rückstand mit Aceton aufgeschlämmt und erneut gefiltert. Das Oligomer, welches auf diese Weise gereinigt wurde, wird bei 45 °C unter reduziertem Atmosphärendruck (0,2 bar) für 15 Stunden getrocknet.

30 Eigenschaften des Oligomeren: Man erhält nach der oben beschriebenen Methode ein Oligomer, welches glasklar sowie aufgrund des molekularen Aufbaus bzw. der Anordnung von Ethylen und Norbornen vollkommen amorph ist. D. h. das Cycloolefin-Oligomer hat keinerlei Kristallgitter und somit auch keinerlei kristallinen

Anteile. Es erstarrt glasartig und kann durch Erwärmen über den sog. Glaspunkt wieder verflüssigt werden. Sinkt die Temperatur unter die Glastemperatur, so erstarrt das Cycloolefin-Oligomer wieder glasartig mit hoher Transparenz und hohem Glanz.

5 **Herstellung eines farbigen Dekormaterials**

Das TCD-Oligomere aus Beispiel 1 wurde nach dem **Rotoform-Verfahren** der Fa. Sandvik / Fellbach (**s. Abb. 1**) zu Pastillen verarbeitet.

10 Die Farbe wird hierbei durch ein Farbmasterbatch zugegeben. Das Farbmasterbatch enthält die gewünscht Farbe in stark konzentrierter Form, und zwar auf demselben Cycloolefin-Oligomeren Träger. Die Einarbeitung des Farbmasterbatches erfolgt entweder in einem statischen Mischer, in welchem die Cycloolefinschmelze und das Farbmasterbatch vereinigt werden und durch Rühren bei 160 bis 180 °C unter Vakuum homogenisiert wird, oder durch kontinuierliche Zudosierung des
15 Farbmasterbatches in einem Schmelzeextruder. Diese eingefärbte Schmelze wird dem Pastillier-Verfahren zugeführt.

Eine andere Möglichkeit, die Dekorationsperlen einzufärben, besteht darin, dass man die ungefärbten Dekorationsperlen in ein Farbbad gibt und die Farbe solange aufkonzentriert bis das Lösungsmittel verdampft ist und sich so die Farbe auf den
20 Dekorationsperlen niederschlägt.

Das Pastillier-Verfahren besteht aus dem Sandvik-Rotoform Tropfenformer (1), mit dem die flüssige Oligomerschmelze auf ein kontinuierlich umlaufendes Stahlband (2) aufgebracht wird. Die Farbe zum Einfärben der Dekorationsperlen wird mittels eines
25 Farbmasterbatches auf Basis desselben Polymers über eine Dosierschleuse in die Schmelze eingebracht und homogenisiert. Kühlwasser (3) wird an die Unterseite des Stahlbandes gesprüht und der so optimierte Wärmeaustausch lässt die Tropfen rasch erstarren. Mit diesem Verfahren werden geschmolzene Produkte direkt in Granulate und Pastillen geformt, so dass das Zerkleinern oder Mahlen völlig
30 überflüssig ist. Dieses reduziert Kosten und verhindert Umweltbelastungen durch Staub oder Lärm.

Mit dem kontinuierlich arbeitenden Sandvik Stahlbandkühler wird ein indirekter

Wärmeaustausch vollzogen, so dass weder die Oligomerschmelze noch das Kühlwasser verunreinigt werden und das Wasser problemlos abgeleitet oder ins System zurückgeführt werden kann. Die in diesen Anlagen hergestellten Pastillen sind so abriebfest, dass die Arbeitsumgebung selbst bei großen Durchsätzen staubfrei bleibt. Es sind also keinerlei Maßnahmen zur Abluftreinigung nötig.

Damit bietet dieses System die Kombination aus einfachem verfahrenstechnischen Aufbau, hohem Wirkungsgrad, ausgezeichneter Produktqualität und minimaler Umweltbelastung.

Zur Herstellung der Dekorationssperlen mit unterschiedlicher Dichte ist es nötig, die Abkühlbedingungen gezielt zu steuern. Wenn man Dekorationssperlen mit einer Dichte über $1,00 \text{ g/cm}^3$ erhalten will, so muss der Abkühlprozess derart gesteuert werden, dass die Schmelze mindestens unter die sog. Glasstemperatur abgekühlt wird. Im Fall der Cycloolefin-Oligomeren liegt die Glasstemperatur zwischen 60 und 70°C , bevorzugt zwischen 62 und 68°C und besonders bevorzugt bei 65°C .

Über die Abkühlrate bzw. Abkühlgeschwindigkeit, die sich aus der Differenz der Schmelzetemperatur sowie der Temperatur des Kühlmediums und der Verweilzeit ergibt, kann man das Abschrecken bzw. das Erstarren der Schmelze steuern. Da die Schmelze von außen, d. h. der Grenzfläche des Oligomerentropfens zur Luft bzw. zum Stahlband, nach innen abkühlt, bilden sich je nach Abkühlrate durch die Schwindung der Cycloolefin-Oligomerenschmelze unterschiedlich große Vakuolen. Über die Größe der Vakuolen lässt sich die Gesamtdichte der Dekorationssperlen steuern und es lässt sich damit erreichen, dass manche Dekorationssperlen die Dichte von $1,02 \text{ g/cm}^3$, d. h. ohne Vakuolen sind und damit z.B. in Wasser absinken, sowie, dass manche genau die Dichte von $1,00 \text{ g/cm}^3$ haben und damit z.B. in Wasser schweben, sowie manche eine geringere Dichte unter $1,00 \text{ g/cm}^3$ haben und damit z. B. auf der Wasseroberfläche schwimmen.

Zur Beschickung des Rotoformers zur Herstellung der Dekorationssperlen wird entweder ein Schmelzestrom aus dem Synthesereaktor abgeleitet oder schon vorher hergestelltes Cycloolefin-Oligomer in einem statischen Mischer bzw. durch einen

Extruder eingebracht und aufgeschmolzen und über beheizte Schmelzeleitungen zum Rotoformer geleitet. Wichtig ist hierbei, dass die Schmelze zum einen homogen aufgeschmolzen ist und zum anderen, dass die Schmelze frei von Gasen ist. Dies wird im Falle des statischen Mischers durch ein Vakuum über der Schmelze erreicht, beim Extruder entgast dieser durch die Verdichtung der Schmelze gegen den Förderstrom und bei der Beschickung durch die Syntheseanlage sind aufgrund der Verfahrensbedingungen keinerlei Gase in der Schmelze vorhanden.

Das Einfärben über Masterbatche geschieht so, dass der ungefärbten Schmelze das Masterbatch zudosiert wird. Dadurch, dass das Farbmasterbatch wesentlich konzentrierter ist, kann man über den Verdünnungsgrad die letztendliche Farbkonzentration einstellen und hat somit die Möglichkeit, farblich verschieden intensive Dekorationssperlen herzustellen. Wichtig ist hierbei, dass man die Schmelze nach Zugabe des Farbmasterbatches vollkommen homogenisiert, wenn man die Dekorationssperlen einheitlich durchgefärbt herstellen möchte. Wenn man Dekorationssperlen mit Farbschlieren erzeugen möchte, dann versetzt man die ungefärbte Schmelze mit dem Farbmasterbatch und homogenisiert sie nur kaum. Dadurch verbleiben letztlich auch in den Dekorationssperlen Farbgradienten, welche an Glasmurmeln erinnern.

Eingeschleppte Gase in der Schmelze führen dazu, dass sich beim Formen der Dekorationssperlen im Rotoformer aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Luft und Oligomerschmelze sehr kleine Bläschen bilden, und zwar vorzugsweise an deren Oberfläche, die dann die Brillanz der Perlen beeinträchtigen, da sie aufgrund ihrer geringen Größe das Licht stark streuen. Solche Dekorationssperlen wirken trüb im Vergleich zu denen, deren Schmelze frei von Blasen ist. Überraschenderweise stört die sich gegebenenfalls im Inneren bildende Vakuole die Brillanz einer Dekorationssperle nicht, sondern liefert zusätzlich interessante Brechreflexe.

Ein weiterer Grund, keine Gase, insbesondere Sauerstoff, in der Schmelze einzuschließen, ist der mögliche oxidative Angriff der Monomeren in den Cycloolefin-Oligomeren, die durch oxidativen Abbau zu einer ungewollten Gelb- bis Braunfärbung führen kann.

Die Temperatur der Oligomerschmelze liegt zwischen 150 und 300 °C, bevorzugt zwischen 180 und 280 °C und besonders bevorzugt zwischen 200 und 260 °C. Die intrinsische Viskosität der Schmelze liegt bei diesen Temperaturen bei ≤ 15 Pas, bevorzugt ≤ 12 Pas und besonders bevorzugt bei ≤ 10 Pas. Die

Herstellungsbedingungen werden so gewählt, dass die Schmelze hinreichend hochviskos ist, um große Tropfen zu bilden, aber gleichzeitig so niedrigviskos ist, dass sich beim Ausbringen der Schmelze auf das Sandvikband keine Fäden aus der Schmelze ziehen. Die Temperatur des Kühlmittels muss mindestens kleiner als die Glasübergangstemperatur des Cycloolefin-Oligomeren sein, damit diese sich entsprechend ausformen und verfestigen. Ferner muss die Verweilzeit auf dem Sandvikband so lange sein, dass die Oligomerschmelze unter den Glaspunkt abkühlt, da sonst die Gefahr besteht, dass die Dekorationssperlen beim Absacken bzw. Verpacken zusammenbacken. Eine für die Anwendung wesentliche Eigenschaft der Cycloolefin-Homo-Oligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren ist, dass sie nicht klebrig nach dem Erstarren sind und somit nicht durch Van-der-Waals-Kräfte oder sonstige Adhäsionskräfte aneinander kleben. Die benötigte Kühltemperatur für das Kühlwasser bewegt sich in den Grenzen zwischen 5 bis 70 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 25 °C und besonders bevorzugt zwischen 15 und 20 °C.

Die Form und Größe der Dekorationssperlen lässt sich über die Menge der ausgetragenen Schmelze, die Bandgeschwindigkeit, die Schmelzetemperatur sowie die Abkühlrate bzw. Temperaturdifferenz zwischen der Schmelzetemperatur und dem Kühlmedium sowie die Verweilzeit variieren. So lassen sich bei geeigneten Bedingungen, d. h. relativ kalte Schmelzetemperatur, langsame Bandgeschwindigkeit, geringe bis mittlere Schmelzemenge und hohe Gegenkühlung Dekorationssperlen von nahezu perfekter Kugelform herstellen. Bei sehr hohen Schmelzetemperaturen, hoher Bandgeschwindigkeit, hoher Schmelzemenge und geringer Gegenkühlung erhält man eher länglich ellipsoide Dekorationssperlen.

Das Verhältnis der Achsen a:b:c der Dekorationssperlen kann in den Grenzen 1:1:1 (ideale Kugelform) bis 10:1:1 bzw. 1:10:1 oder 1:1:10 (ellipsoide Form) schwanken. Prozessbedingt kann es zu einer Abweichung von der Kugelform kommen, da die Schmelze auf dem Kühlband abgesetzt wird und es im anfangs noch

geschmolzenen Zustand unter dem Eigengewicht entsprechend der Gravitation zur Abflachung der Seite kommen kann, die mit dem Kühlband direkt im Kontakt steht. Die Abflachung wird auch dann begünstigt, wenn die Kühlttemperatur des Bandes des Rotoformers besonders kalt ist. Dann ist der Wärmeübergang zu diesem Band besonders hoch, während der Wärmeübergang zur umgebenden Luft geringer ist, da sowohl die Oligomerschmelze wie auch die Luft keine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen. Somit kühlt die Schmelze an dieser Phasengrenze langsamer ab als zum Band hin, was ein Nachfließen der Schmelze begünstigt. Dies kann man verhindern bzw. beeinflussen, in dem man die Luft, welche die auf dem Kühlband liegenden Dekorationsperlen umgibt, zusätzlich abkühlt.

Eigenschaften der so hergestellten Dekormaterialien

Verwendet wurde ein Cycloolefin-Co-Oligomer bestehend auf Ethylen und Norbornen mit einem Molekulargewicht $M_w = 3.700$ g/mol (bestimmt durch GPC bei 35 °C in CHCl_3). Die Bedingungen zur Herstellung der Dekorationsperlen wurde wie folgt gewählt: Die Einfärbungen wurde durch Zugabe von jeweils unterschiedlichen Farbmasterbatchen auf Basis desselben Oligomers über eine Dosierschleuse erreicht. Die Dosierung wurde so eingestellt, dass die Farbkonzentration in den Dekorationsperlen 0,0005%, 0,005%, 0,05% sowie 0,01% erreicht. Die Farbmasterbatch wurden mit nachfolgenden Farben durchgeführt: Solvaperm-Blau B, Solvaperm-Grün G, Polysynthren-Gelb GG, Polysynthren-Violett G, Polysynthren-Blau R, Solvaperm-Gelb 2G, Solvaperm-Orange G, Solvaperm-Rot G, Solvaperm-Rot GG, Solvaperm-Rotviolett R, PV-Echtrot E5B 02, PV-Echtrosa E, PV-Echtblau A2R, PV-Echtblau B2G 01, PV-Echtgrün GNX, PV-Echtgelb HG, PV-Echtgelb HGR, PV-Echtgelb H3R, PV-Rot HG VP 2178, Polysynthren-Baun R, Hostasol-Gelb 3G, Hostasol-Rot GG, Hostasol-Rot 5B.

Beispiel 1:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 190 °C und die Temperatur des Lochrohres 225 °C.

Die Kühlzone 1 wurde auf 10 °C bei einem Wasserdurchsatz von 7 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 10 °C bei einem Wasserdurchsatz von 12 m³/h sowie die Luftkühlung auf 20 °C und 5.000 m³/h geregelt.

Die Tropffrequenz wurde auf 65% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 30 sec.

Beispiel 2:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 180 °C und die Temperatur des Lochrohres 215 °C.

Die Kühlzone 1 wurde auf 7 °C bei einem Wasserdurchsatz von 10 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 7 °C bei einem Wasserdurchsatz von 18 m³/h sowie die Luftkühlung auf 10 °C und 5.000 m³/h geregelt.

Die Tropffrequenz wurde auf 75% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 60 sec.

Beispiel 3:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 185 °C und die Temperatur des Lochrohres 220 °C.

Die Kühlzone 1 wurde auf 8,5 °C bei einem Wasserdurchsatz von 8,5 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 10 °C bei einem Wasserdurchsatz von 15 m³/h sowie die Luftkühlung auf 15 °C und 5.000 m³/h geregelt.

Die Tropffrequenz wurde der 70% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 45 sec.

Eigenschaften der Dekorationsperlen am Beispiel Polysynthren-Gelb (0,0005%):

Beispiel	Dichte [g/cm ³]	Abbé-Zahl	Trübung [%]	Klarheit [%]	Brillanz [%]	Staudingerindex [ml/g]	Brechungsindex n _D (25 °C)

1	1,02	56	10	92	120	18	1,5435
2	0,95	54	10	92	120	18	1,5435
3	1,00	55	10	92	120	18	1,5435

Patentansprüche

- 5 1. Farbiges Dekormaterial, welches aus einem Cycloolefin-Co-Oligomeren besteht, dessen Brechungsindex zwischen n_D (25 °C) = 1,50 bis 1,60 liegt und dessen Abbé-Zahl zwischen 50 und 60 liegt.
- 10 2. Dekormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer aus mindestens einem cyclischen Olefinmonomeren und mindestens einem acyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist.
- 15 3. Dekormaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer ein Norbornen/Ethylen- oder Tetracyclododecen/Ethylen-Co-Oligomer ist.
- 20 4. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer eine Verschlaufungslänge von $M_c = 2 * M_e = 10.000$ g/mol aufweist.
- 25 5. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer ein Molekulargewicht von <5.000 g/mol aufweist.
- 30 6. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine mittlere Kettenlänge von kleiner $2 * M_e$ besitzt.
7. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die intrinsische Viskosität des Cycloolefin-Co-Oligomeren im Bereich von $[\eta] \leq 25$ bis ≤ 15 liegt.

8. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des Cycloolefin-Co-Oligomeren zwischen 0,95 und 1,05 g/cm³ liegt.
- 5 9. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Trübung von 1 - 50 % besitzt.
10. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Klarheit von 50 – 99 % besitzt.
- 10 11. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Brillanz von 50 – 140 % besitzt.
- 15 12. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in Kugel-, Zylinder- oder Plattenform.
- 20 13. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es einen oder mehrere Farbstoffe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Solvaperm-Blau B, Solvaperm-Grün G, Polysynthren-Gelb GG, Polysynthren-Violett G, Polysynthren-Blau R, Solvaperm-Gelb 2G, Solvaperm-Orange G, Solvaperm-Rot G, Solvaperm-Rot GG, Solvaperm-Rotviolett R, PV-Echtrot E5B 02, PV-Echtrosa E, PV-Echtblau A2R, PV-Echtblau B2G 01, PV-Echtgrün GNX, PV-Echtgelb HG, PV-Echtgelb HGR, 25 PV-Echtgelb H3R, PV-Rot HG VP 2178, Polysynthren-Baun R, Hostasol-Gelb 3G, Hostasol-Rot GG, Hostasol-Rot 5Benthält.
- 30 14. Dekormaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff Solvaperm-Blau B, Solvaperm-Grün G, Polysynthren-Gelb GG, Polysynthren-Violett G, Polysynthren-Blau R, Solvaperm-Gelb 2G, Solvaperm-Orange G, Solvaperm-Rot G, Solvaperm-Rot GG, Solvaperm-Rotviolett R, PV-Echtrot E5B 02, PV-Echtrosa E, PV-Echtblau A2R, PV-Echtblau B2G 01, PV-Echtgrün GNX, PV-Echtgelb HG, PV-Echtgelb HGR,

PV-Echtgelb H3R, PV-Rot HG VP 2178, Polysynthren-Baun R, Hostasol-Gelb 3G, Hostasol-Rot GG, Hostasol-Rot 5B ist.

15. Dekormaterial nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass es den Farbstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 1,0 Gew.-% enthält.
16. Verfahren zur Herstellung eines Dekormaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cycloolefin-Co-Oligomer und mindestens einen Farbstoff zusammen aufschmilzt, in geschmolzenem Zustand in die gewünschte Form bringt und dann abkühlt.
17. Verfahren zur Herstellung eines Dekormaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cycloolefin-Co-Oligomer und mindestens einen Farbstoff zusammen aufschmilzt, in geschmolzenem Zustand in die gewünschte Form bringt und dann mit einem Sandvikband derart abkühlt, dass eine starke Schwindung in den Dekorationssperlen entsteht, so dass die Dichte der Dekorationssperlen $< 1,00 \text{ g / cm}^3$ ist.
18. Mischung aus zwei oder mehreren Dekormaterialien nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Teil des Dekormaterial eine Dichte von größer $1,0 \text{ g/cm}^3$ und ein anderer Teil eine Dichte von kleiner und/oder gleich $1,0 \text{ g/cm}^3$ aufweist.
19. Verwendung eines Dekormaterials nach Anspruch 1 als Füllmaterial in Vasen, als Auslegware in Schaufenstern oder als Tischdekormaterial.

Abb. 1: Verfahrensschema der Fa. Sandvik zur Herstellung von Granulatpastillen

